Untersuchungen über den Milchzucker.

Von **Adolf Lieben.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 18. October 1855.)

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate einiger Untersuchungen über den Milchzucker, welche ich auf die Aufforderung meines verehrten Lehrers, Prof. Schrötter, in dessen Laboratorium ausgeführt habe. Dieselben beziehen sich vornehmlich auf die Veränderungen, welche der Milchzucker durch Einwirkung der Wärme erleidet, und haben dahin geführt, Einsicht in die hier obwaltenden Processe zu gewinnen, die bis jetzt angenommene Formel des Milchzuckers durch eine andere zu ersetzen und eine vollständigere Analogie zwischen dem Milch- und dem Rohrzucker herzustellen.

Eine Analyse der Asche des im Handel vorkommenden Milchzuckers, sowie einige Beobachtungen über Auflösungen von Milchzucker, welche theils mit, theils ohne Luftzutritt längere Zeit aufbewahrt worden sind, füge ich als vielleicht nicht uninteressante Beiträge hinzu.

Die vorhandenen Angaben über den Milchzucker rücksichtlich seines Verhaltens in der Wärme stehen unter einander vielfach im Widerspruche; es wird genügen, die verbreitetsten derselben hier anzuführen. Man findet z. B. „Wenn man Milchzucker auf 130° erhitzt, so schmilzt er und verwandelt sich in wasserfreien Milchzucker (welchem Einige die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, Andere die Formel $C_{24}H_{19}O_{19}$ beilegen); stärker erhitzt, färbt er sich gelb und verwandelt sich zuletzt bei 150° in eine braune extractartige Masse, deren Zusammensetzung in Schlossberger's organischer Chemie $C_{12}H_7O_7$ angegeben ist." In anderen Büchern findet man, dass Milchzucker bei 120° sich in $C_{24}H_{22}O_{22}$, beim Erhitzen auf 150° unter Schmelzen in $C_{24}H_{19}O_{19}$ verwandelt, welchen beiden Körpern die Eigenschaft beigelegt wird, mit Wasser wieder vollständig in Milchzucker überzugehen. Anderwärts wieder ist angegeben, dass Milchzucker bei mässiger Erhitzung sich in $C_{12}H_{10}O_{10}$, bei raschem Erhitzen in $C_{24}H_{19}O_{19}$ verwandelt.

Ehe ich nun zur Darlegung meiner eigenen Untersuchungen schreite, muss ich noch der Apparate erwähnen, welche ich bei denselben benützte. Ich überzeugte mich bald, dass die Temperatur in dem gewöhnlichen Luftbade sehr ungleichförmig ist und zog daher vor, mich eines von Prof. Schrötter construirten Ölbades zu bedienen, wo das Gefäss mit der zu erhitzenden Substanz sich in einem Raume befindet, der unten und rings an den Seiten von erhitztem Öl umgeben, oben durch eine massive Metallplatte geschlossen ist, welche durch Schraubenklemmen angezogen werden kann. Eine enge Röhre, welche den Deckel durchsetzt, stellt die Verbindung des innern Raumes mit der äussern Luft her. Ein in die Deckplatte gebohrtes Loch gestattet das Thermometer in den innern Raum einzusenken, dessen Temperatur um etwa 10° niedriger ist, als die gleichzeitige des umgebenden Öles. Auch innerhalb dieses Apparates herrscht noch keine gleichförmige Temperatur und mehr als einmal begegnete es mir, dass ich bei gleicher Angabe des Thermometers, etwa bei 175°, in zwei Versuchen einmal eine geschmolzene, das zweite Mal eine ungeschmolzene Substanz erhielt, eine Erscheinung, die nur dadurch erklärt werden kann, dass die Thermometerkugel relativ zum erhitzten Milchzucker verschiedene Lagen in beiden Versuchen einnahm. Häufig erhielt ich zugleich bei einem und demselben Versuche geschmolzene Substanz, in der Weise, dass die unten und zunächst der Wand des Tiegels befindlichen Theile zusammengeschmolzen waren, die obern und mehr innen gelegenen, ein braunes Pulver darstellten. Dies geschah auch, wenn der erhitzte Milchzucker nur eine dünne Schichte von etwa 4 Millim. bildete. Offenbar ist die Temperatur in verschiedenen Schichten des Ölbades verschieden und man muss durch Versuche diejenige Lage der Thermometerkugel gegen die Substanz ausmitteln, wo die Angaben des Thermometers als annähernd richtig anzunehmen sind. Lässt man z. B. das Thermometer in das erhitzte Gefäss bis nahe über den Milchzucker eintauchen, so zeigt es stets eine niedrigere Temperatur an, als der erhitzten Masse zukömmt, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man seine Kugel vorher durch Eintauchen in eine Milchzuckerlösung mit einer dünnen Schichte überzieht und dann den Apparat längere Zeit bei 170—180° erhitzt. Beim Öffnen desselben findet man den Überzug der Thermometerkugel gebräunt, doch der äussern Beschaffenheit nach unverändert, während die nahe darunter liegende im Tiegel befindliche Substanz eine braune geschmolzene Masse darstellt.

Schon aus dem Gesagten erhellt, dass die vorgefundenen Beobachtungen den Schmelzpunkt des Milchzuckers viel zu niedrig angeben und ich musste daher denselben zum Gegenstande einer neuen Untersuchung machen.

Die Kugel eines Kapeller'schen Quecksilberthermometers, dessen oberer Raum Wasserstoffgas enthielt, wurde nach Pohl's Vorgang durch Eintauchen in eine Milchzuckerlösung mit einer sehr dünnen Zuckerschichte überzogen, das Thermometer in eine weite, unten zugeschmolzene Glasröhre eingesenkt und diese erhitzt. Der Milchzucker färbte sich erst bräunlich und schmolz dann. Als Mittel aus zahlreichen Beobachtungen ergab sich der Schmelzpunkt des Milchzuckers bei 203·5°. Ich muss jedoch hier einiger Schwierigkeiten erwähnen, welche bei dieser Bestimmung auftraten und den Grad des Vertrauens beurtheilen lassen, den sie verdient. Der Milchzucker-Überzug schmilzt nämlich nicht an allen Stellen in demselben Augenblicke, sondern die unten gelegenen schmelzen früher als die obern. Diese Differenz trat um so auffallender hervor, als ich anfangs ein mit einem etwa 3 Centimeter langen Cylinder statt der Kugel versehenes Thermometer anwandte; sie wird ferner um so grösser, je näher das Thermometer an den Boden der erwähnten Glasröhre hinabreicht. Bei den zuerst mit dem Cylinderthermometer angestellten Versuchen, wo das Ende des Thermometers etwa 3 Centim. vom Boden abstand, betrug diese Differenz zwischen dem Schmelzen des Milchzucker-Überzuges an dem untern und obern Ende des Cylinders nicht weniger als 20—25°. Später bediente ich mich eines mit einer Kugel versehenen Thermometers und liess die Distanz zwischen der Kugel und dem Boden der Glasröhre etwa 10 Centim. betragen. Doch selbst dann noch schmolz der Milchzucker am untersten Theile der Kugel um einige Grade früher als am obern. Ich werde im Folgenden noch einmal auf die Bestimmung des Schmelzpunktes zurückkommen, namentlich die bedeutende Abweichung der ältern Angaben von den meinigen zu erklären suchen und gehe zunächst zu den Veränderungen über, die der Milchzucker durch successives Erhitzen erleidet.

Bei 100° getrockneter Milchzucker [1]) wurde auf 120 — 140° erhitzt; es zeigte sich im Mittel ein Gewichtsverlust von 5 Proc.;

---

[1]) Der angewendete Milchzucker war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem käuflichen dargestellt worden. Er war rein weiss, gab mit Wasser eine klare, farblose Lösung und hinterliess beim Verbrennen nur Spuren von Asche.

die Substanz war weiss, ungeschmolzen und hatte überhaupt ihr Aussehen gar nicht verändert. Im Wasser gelöst, ging sie wieder vollständig in gewöhnlichen Milchzucker über. Die Elementaranalyse [1]) gab folgende Werthe:

0·4018 Grm. Substanz lieferten 0·63 Kohlensäure und 0·2417 Wasser.

Dies gibt für die Zusammensetzung dieses Körpers:

		In 100 Theilen:	
		berechnet	gefunden
12 Äq. Kohlenstoff	72	42·1	41·87
11 „ Wasserstoff	11	6·43	6·53
11 „ Sauerstoff	88	51·47	51·6
1 Äq. wasserfreier Milchzucker	171	100·00	100·00

Der krystallisirte Milchzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ verwandelt sich also in $C_{12}H_{11}O_{11}$, welcher Verwandlung auch der Gewichtsverlust von 5 Procent, der nur aus Wasser besteht, entspricht. Die Bildung dieses Körpers beginnt schon bei 110° und findet dann bis 150° innerhalb dieser Grenzen Statt. Man muss daher beim Trocknen des Milchzuckers, wenn man ihn nur von Feuchtigkeit befreien will, sehr vorsichtig zu Werke gehen, um kein chemisch gebundenes Wasser auszutreiben; am bequemsten ist es, ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu trocknen.

Bei 150 — 165° fängt der Milchzucker an bei nur unerheblichem Gewichtsverluste sich gelb zu färben, indem sich wohl schon Spuren des folgenden Productes bilden, und endlich erhält man bei 175° unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruches einen braunen, noch immer ungeschmolzenen Körper, während die Gewichtsabnahme gegen die bei 100° getrocknete Substanz etwa 13 Procent beträgt. Die bei dieser Temperatur eingetretene Zersetzung geht sehr langsam vor sich und ist nicht scharf begrenzt, indem man nicht ein einzelnes Individuum, sondern meist ein Gemenge von drei Körpern erhält. Das Hauptproduct ist eine braune, in Wasser lösliche Substanz, welche sich nicht mehr in Milchzucker verwandelt, sondern eine braunrothe, geschmacklose Auflösung gibt; man erhält sie bei ihrer Darstellung durch Erhitzen des Milchzuckers auf 170 bis 180° niemals rein, sondern stets mit etwas von dem vorher bei

[1]) Diese so wie alle folgenden Elementar-Analysen wurden mit Sauerstoffgas ausgeführt, welches über die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz geleitet wurde. Nur auf einer Seite des Platinschiffchens war das Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd gefüllt.

110 — 150° entstandenen wasserfreien Milchzucker und endlich mit einer in Wasser unlöslichen Substanz verunreinigt. Das Mengenverhältniss, in welchem diese drei Stoffe zu einander stehen, ist wechselnd, ja es gelingt, je nachdem man kürzer oder länger, bei niedrigerer oder höherer Temperatur gearbeitet hat, die Gegenwart bald des unlöslichen Körpers, bald des wasserfreien Milchzuckers ganz zu vermeiden. Einige Male beobachtete ich an der gewöhnlich geschmacklosen, braunen Lösung einen sehr bitteren Geschmack, wie er die Karamelbildung beim Rohrzucker zu begleiten pflegt.

Was hier von dem ungeschmolzenen, durch Erhitzen auf 175° erhaltenen Körper gesagt wurde, gilt ganz in gleicher Weise auch von dem geschmolzenen. Der Gewichtsverlust bei der Entstehung beider ist gleich. Auch der geschmolzene zeigt sich meist als das Gemenge dreier Körper, nämlich des wasserfreien Milchzuckers $C_{12}H_{11}O_{11}$, eines unlöslichen und eines mit brauner Farbe im Wasser löslichen Körpers, der sich nicht mehr in Milchzucker verwandelt. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dass die Reactionen des mit braunrother Farbe in Wasser löslichen Körpers vollkommen dieselben sind, gleichviel ob er aus der geschmolzenen oder ungeschmolzenen bei 175° erhitzten Masse stammt, lassen auf die Identität dieser beiden Stoffe schliessen, zwischen welchen dann kein anderer Unterschied bestände, als dass der eine in Pulverform erscheint, während der andere durch Einwirkung einer etwas höhern Temperatur bereits geschmolzen ist. Es ist also nicht eigentlich der Milchzucher, der schmilzt, sondern ein daraus abgeleiteter Körper, das erste Zersetzungsproduct desselben, das mit dem Karamel die grösste Ähnlichkeit hat. Wir müssen uns etwas näher mit diesem Körper, seiner Darstellung, Zusammensetzung und seinen Eigenschaften beschäftigen.

Die braune, geschmolzene Masse, die durch mehrstündiges Erhitzen des Milchzuckers bis 180° erhalten wurde, wird gepulvert, durch Kochen mit Weingeist, wobei sie die Consistenz eines Syrups annimmt, von anhängendem Zucker befreit, im Wasser gelöst, von dem unlöslichen Körper, der meist nur in geringer Menge vorhanden ist, durch Filtration getrennt und kann nun durch Eindampfen der wässerigen Lösung rein erhalten werden. Die so gewonnene Substanz stellt eine dunkelbraune, glänzende, spröde Masse dar, ganz ähnlich dem Karamel, gibt aber ein lichteres braunes Pulver als dieser. Sie wurde bei 100° getrocknet und der Elementar-Analyse unterworfen,

wobei sehr geringe Mengen Asche, welche im Mittel 0·0007 Grm. bestimmt wurden, im Platinschiffchen zurückblieben.

I. 0·4252 Grm. Substanz gaben 0·6913 Kohlensäure, 0·2422 Wasser und 0·0007 Asche.

II. 0·4733 Grm. Substanz gaben 0·769 Kohlensäure, 0·2616 Wasser und 0·0007 Asche.

III. 0·486 Grm. von einer andern Partie Substanz gaben 0·788 Kohlensäure, 0·2748 Wasser und 0·0007 Asche.

Diese Daten entsprechen der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$. Zieht man das Gewicht der Asche jedesmal von dem Gewichte der verbrannten Substanz ab, so berechnet man:

	In 100 Theilen:				
	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
12 Äq. Kohlenstoff . . .	72	44·44	44·41	44·38	44·28
10 „ Wasserstoff . . .	10	6·17	6·34	6·15	6·29
10 „ Sauerstoff . . .	80	49·39	49·25	49·47	49·43
1 Äq. Laktokaramel . .	162	100·00	100·00	100·00	100·00

Ich nenne diesen Körper Laktokaramel, da er beim Milchzucker genau dieselbe Rolle wie der Karamel beim Rohrzucker spielt[1]).

Der Laktokaramel ist sehr leicht im Wasser löslich; ein Zusatz von Alkohol bringt sogleich eine weisse Trübung hervor, beim längern Stehen scheidet sich jedoch ein dunkelbrauner, gummiartiger Niederschlag aus, während die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar wird und nur von etwas gelöstem Laktokaramel gelblich

[1]) Auch der ungeschmolzene bei 175° erhitzte Milchzucker (nur mit etwas geschmolzener Substanz verunreinigt) wurde nachdem der Zucker und die unlösliche Substanz entfernt worden war, der Verbrennung unterworfen. Das Aussehen und die Reactionen waren vollkommen dieselben wie die des aus der geschmolzenen Masse dargestellten Laktokaramels.

I. 0·3488 Grm. Substanz lieferten 0·553 Kohlensäure und 0·19 Wasser.
II. 0·5391 „ „ „ 0·8571 „ „ 0·2966 „

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	43·24	43·36
Wasserstoff	6·05	6·11
Sauerstoff	50·71	50·53
	100·00	100·00

Diese Analysen geben etwa 1 Procent weniger als die Formel des Laktokaramels verlangt. Anderseits ist aber eine Verschiedenheit der beiden karamelartigen Substanzen in der geschmolzenen und in der ungeschmolzenen bei 175° erhitzten Masse bei sonst gleichen Eigenschaften, zu unwahrscheinlich, als dass man sie auf diese Abweichung hin begründen könnte.

gefärbt ist. Seine wässerige Lösung reducirt mit Schwefelsäure versetztes chromsaures Kali sehr rasch, gibt mit Barytwasser keinen Niederschlag, wodurch er sich wesentlich vom Karamel des Rohrzuckers unterscheidet, mit ammoniakalisch essigsaurem Bleioxyd einen kaffeebraunen Niederschlag, der im Wasser und Weingeist unlöslich ist, in jeder Säure sich aber sogleich auflöst. Man erhält diese Bleioxydverbindung stets mit etwas kohlensaurem Bleioxyd verunreinigt. Dieser Umstand sowie der fernere, dass Bleioxyd sich mit einem und demselben indifferenten Stoffe meist in mehreren Verhältnissen verbindet, liess das Bleisalz zur Äquivalentbestimmung wenig geeignet erscheinen. Es war mir daher sehr wünschenswerth, den Laktokaramel an eine andere Basis zu binden, welche dem Bleioxyd vorzuziehen wäre und dies erreichte ich vollkommen, indem es mir gelang, eine Verbindung desselben mit Kupferoxyd herzustellen. Die gewöhnlichen Methoden, wie etwa essigsaures Kupferoxyd mit Ammoniak und der betreffenden Substanz zu versetzen, führten hier nicht zum Ziele. ich schlug daher einen andern Weg ein, der darin besteht, dass ich ein Kupferoxydsalz [1]) unter Vermeidung jeder Erhitzung mit einem bedeutenden Überschusse von concentrirter Kali- oder Natronlauge zusammenbrachte, die erhaltene dunkelblaue Auflösung durch Asbest filtrirte und mit einer Lösung von Laktokaramel versetzte. Ich erhielt einen bräunlich grünen Niederschlag, welcher mit weingeistigem Wasser ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Er ist im Wasser sehr schwer löslich; wenn man ihn jedoch durch anhaltendes Kochen mit einer bedeutenden Wassermenge in Lösung gebracht hat, so lässt sich dieselbe eindampfen ohne etwas auszuscheiden. Durch Alkohol wird die Kupferoxydverbindung aus der durch Eindampfen erhaltenen dunkelbraunen Auflösung als grüner flockiger Niederschlag herausgefällt, welcher sich dann mit Leichtigkeit im Wasser auflöst.

Die frühere Schwerlöslichkeit war also wohl nur die Folge anderer Cohäsionsverhältnisse. Der unter der Luftpumpe getrocknete Niederschlag gab ein ölivengrünes, hygroskopisches Pulver.

0·5518 Grm. Kupferverbindung gaben 0·6931 Kohlensäure, 0·2576 Wasser und 0·0986 Kupferoxyd.

---

[1]) Ich verwendete Kupferchlorid, weil das entstandene Chlornatrium in wässerigem Weingeist löslich ist, während die schwefelsauren Alkalien sich durch Auswaschen mit weingeistigem Wasser kaum entfernen lassen.

Dem entspricht:

		In 100 Theilen	
		berechnet	gefunden
12 Äq. Kohlenstoff	72	34·17	34·26
11 „ Wasserstoff	11	5·22	5·19
11 „ Sauerstoff	88	41·77	42·68
1 „ Kupferoxyd	39·7	18·84	17·87
1 Äq. Kupferverbindung .	210·7	100·00	100·00

Durch Erhitzen bei 100° verlor dieses Salz ohne merkliche äussere Veränderung 3·55 Procent Wasser, was ungefähr einem Äquivalent entspricht; erhitzt man es auf 150°, so entweichen 7·85 Procent, d. i. zwei Äquivalente Wasser, wobei die Farbe des Pulvers jedoch etwas dunkler wird und mehr ins Braune spielt. Noch höher erhitzt wird es ganz schwarz. Die bei 150° getrocknete Substanz, deren Zusammensetzung also der Formel $CuO, C_{12}H_9O_9$ entsprechen muss, wurde der Verbrennung unterworfen.

0·3418 Grm. lieferten 0·4604 Kohlensäure, 0·1443 Wasser und 0·0676 Kupferoxyd.

Dem entspricht:

		In 100 Theilen:	
		berechnet	gefunden
12 Äq. Kohlenstoff	72	37·36	36·74
9 „ Wasserstoff	9	4·67	4·69
9 „ Sauerstoff	72	37·37	38·79
1 „ Kupferoxyd	39·7	20·6	19·78
1 Äq. bei 150° getrocknetes Salz	192·7	100·00	100·00

Wenn man die Bleioxydverbindung des Laktokaramels mit essigsaurem Kupferoxyd behandelt, so erhält man das Kupferoxydsalz im Niederschlage, während sich essigsaures Bleioxyd in Lösung befindet.

Auf diesem, sowie auf dem früher angegebenen Wege lässt sich auch eine Verbindung des gewöhnlichen Karamels mit Kupferoxyd herstellen, die ich jedoch nicht näher untersucht habe.

Werfen wir einen Blick auf die bisher gewonnenen Resultate, so stellt sich uns als unmittelbare Folge derselben dar, dass der gewöhnlich sogenannte wasserfreie Milchzucker $C_{24}H_{19}O_{19}$ gar nicht existirt, somit die Formel des Milchzuckers nicht $C_{24}H_{19}O_{19}$, 5HO, sondern $C_{11}H_{11}O_{11}$, HO geschrieben werden muss. Der Körper $C_{12}H_{11}O_{11}$, der durch Einwirkung der Wärme entsteht und mit Wasser wieder in Milchzucker übergeht, ist auch in den Verbindungen desselben mit Alkalien und Erden enthalten, wie Brendecke [1])

[1]) Archiv der Pharm. 2. Reihe, 27. Bogen, S. 88.

schon vor langer Zeit dargethan hat. Aus diesen Verbindungen kann der Milchzucker unverändert wieder erhalten werden, und es ist also gar kein Grund vorhanden, den Körper $C_{12}H_{11}O_{11}$ nicht als wasserfreien Milchzucker zu betrachten. Was die älteren Angaben rücksichtlich des wasserfreien Milchzuckers $C_{24}H_{19}O_{19}$, oder wie ihn Andere schreiben, $C_{12}H_{10}O_{10}$ betrifft, so stützen sich dieselben auf Versuche von Berzelius[1]), wo er gewogene Mengen von Milchzucker und Bleioxyd mit etwas Wasser zu einem Teig knetet und den Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 100° im luftleeren Raume bestimmt. Er betrachtete das auf diese Weise ausgetriebene Wasser als solches, das nur im krystallisirten Milchzucker vorhanden ist, jedoch nicht wesentlich zur Constitution desselben gehört, und indem er die Quantität Wasser abzog, gelangte er zu seinem wasserfreien Milchzucker $C_5H_4O_4$, dessen Zusammensetzung ungefähr $C_{24}H_{19}O_{19}$ entspricht. Berzelius beobachtete ferner, dass beim Erhitzen des Milchzuckers Wasser entweicht, ohne dass eine Färbung eintritt und setzt die Identität des so entstehenden Productes mit seinem wasserfreien Milchzucker voraus. Es ist mir jedoch nicht bekannt, dass Berzelius oder irgend ein anderer Forscher den Körper $C_{24}H_{19}O_{19}$ wirklich dargestellt und der Analyse unterworfen habe; ebensowenig finde ich in dem betreffenden Aufsatze erwähnt, ob aus dem Gemenge von Milchzucker und Bleioxyd, das zur Bestimmung des Krystallwassers gedient hatte, wieder unveränderter Milchzucker erhalten werden kann. Ich halte es vielmehr für sehr wahrscheinlich, dass bei dem Erhitzen mit Bleioxyd bereits eine Zersetzung eingetreten ist und sich wahrscheinlich Laktokaramel gebildet hat.

Ich bestimmte den Schmelzpunkt des Milchzuckers auch noch auf eine andere als die früher angegebene Weise, welche sich mehr den sonst üblichen Methoden nähert, indem ich nämlich einen Platintiegel mit geringen Mengen Milchzucker auf einem Drathdreiecke in eine eiserne Schale stellte und diese erhitzte. Ich rührte die Masse beständig mit dem Thermometer um, dessen Kugel übrigens wegen der geringen Dicke der Schichte nicht einmal zur Hälfte in den Milchzucker eingetaucht war. Als das Thermometer 150° anzeigte, schmolzen die untersten Theile am Boden des Tiegels; sie wurden durch das bestän-

[1]) Ann. de Chimie, 95. Bogen, S. 67.

dige Umrühren mit den ungeschmolzenen Theilen gemengt und man erhielt so nach etwa halbstündigem Erhitzen einen wenig gefärbten dicken Teig, der aus wasserfreiem Milchzucker und geringen Mengen Laktokaramel bestand. Es ist wohl kein Zweifel, dass die unterste, unmittelbar am Boden liegende Schichte eine viel höhere Temperatur erreicht, sich dadurch in Laktokaramel verwandelt und schmilzt, während die darüber liegenden Schichten des Milchzuckers, sowie die das Thermometer umgebende Luft eine weit geringere Temperatur haben und die niedrigere Anzeige des Thermometers bedingen. Milchzucker, der bereits einige Zeit einer Temperatur von 180° im Ölbade ausgesetzt gewesen war ohne zu schmelzen, schmolz, auf diese Weise behandelt, wie der gewöhnliche Milchzucker bei 150°.

Nach den Erfahrungen über die Ungleichförmigkeit der Temperatur im Ölbade und bei der frühern Schmelzpunktbestimmung, wo in beiden Fällen weit mehr für die Herstellung der Gleichmässigkeit gesorgt war, als bei den zuletzt angewendeten Verfahren, kann eine solche Abweichung von den früheren Zahlen eben nicht überraschen. Ich glaube daher das Resultat dieser Bestimmung neben dem der vorhergegangenen gar nicht berücksichtigen zu müssen und ihm nur insofern einen Werth beizulegen, als dadurch die älteren Angaben, die den Schmelzpunkt des Milchzuckers theils bei 150°, theils bei 130° ansetzen, einigermassen erklärt werden. Indem man die geringe Färbung vernachlässigte und für die Beimengung eines erst später entstehenden Zersetzungsproductes hielt, anderseits aber durch Auflösen in Wasser wieder Milchzucker darstellen konnte, erklärte man die durch Erhitzen bei 150° erhaltene geschmolzene Masse ohne weitere Untersuchung für identisch mit dem von Berzelius angegebenen wasserfreien Milchzucker, $C_{24}H_{19}O_{19}$.

Zwischen raschem und langsamem Erhitzen des Milchzuckers konnte ich rücksichtlich der Veränderungen, die er dabei erleidet, keinen wesentlichen Unterschied beobachten (ein Irrthum, der in vielen Büchern verbreitet ist); ich fand jederzeit die Wirkung dem Grade und der Dauer der Temperatur entsprechend. Ich überzeugte mich hiervon, indem ich das erwähnte Ölbad zuerst leer auf etwa 170° erhitzte, dann öffnete und nachdem ich den Tiegel mit Milchzucker eingeführt, rasch wieder zuschloss und weiter erhitzte. Die Temperatur sank um etwa 20°, erreichte jedoch sehr rasch wieder die frühere Höhe. Ich fand darnach den Milchzucker ungeschmolzen

und nur je nach der Dauer des Versuchs mehr oder minder vollständig in Laktokaramel verwandelt.

Stellen wir nun die Formeln des Milchzuckers und seiner Derivate neben die entsprechenden des Rohrzuckers, so finden wir eine überraschende Übereinstimmung:

$C_{12}H_{11}O_{11}$ Krystallisirter Rohrzucker.	$C_{12}H_{12}O_{12}$ Krystallisirter Milchzucker.
$C_{12}H_{10}O_{10}$ Wasserfreier Rohrzucker, wie er in den Verbindungen mit Basen auftritt.	$C_{12}H_{11}O_{11}$ Wasserfreier Milchzucker, wie er in den Verbindungen mit Basen auftritt und durch Einwirkung der Wärme entsteht.
$C_{12}H_9O_9$ Karamel.	$C_{12}H_{10}O_{10}$ Laktokaramel.

Man sieht, Milchzucker und die zunächst davon abgeleiteten Körper unterscheiden sich von den entsprechenden des Rohrzuckers nur durch den Mehrgehalt von einem Äquivalent Wasser.

Lässt man eine höhere Temperatur von mehr als 200°, oder auch nur die Temperatur von 175° längere Zeit auf den Milchzucker einwirken, so nimmt die Menge des bereits erwähnten unlöslichen Körpers zu, und der Laktokaramel verschwindet. Auch der Schmelzpunkt wird bei dieser Verwandlung erhöht. Es zeigt sich bald, dass der entstandene unlösliche Körper kein Individuum ist, indem er sich theilweise in Kali auflöst, während ein noch in Salpetersäure löslicher Rückstand bleibt. Beim Auflösen in Salpetersäure scheiden sich rothe Flocken aus, die im Laufe der Operation wieder verschwinden. Durch längere Zeit fortgesetztes Behandeln mit Kali gelingt es jedoch, auch den zweiten unlöslichen Körper in Lösung zu bringen, wobei er sich höchst wahrscheinlich in den ersten zurück verwandelt. Die kalische Lösung ist sehr intensiv rothbraun gefärbt; durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction lässt sich die gelöste Substanz als Eisenoxydhydrat ähnlichen Niederschlag fällen, der sich leicht absetzt, während die überstehende Flüssigkeit eine nur sehr geringe gelbliche Färbung beibehält. Der Niederschlag wurde nun mit angesäuertem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper schien, dem äussern Ansehen nach, der Kohle sehr nahe zu stehen; er zeigte sich in Salzsäure unlöslich, löste sich aber in Wasser in geringer Menge auf und bildete eine lichte braune Lösung, aus der sowohl durch Abdampfen als durch Zusatz von Salzsäure die gelöste Substanz wieder ausgeschieden werden konnte.

Mit Barytwasser gab die Lösung einen braunen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali einen braungrünen Niederschlag, der sich von der Kupferoxydverbindung des Laktokaramels nur durch seine dunklere Farbe unterscheidet, vielleicht durch Erhitzen aus dieser entsteht. Die Zusammensetzung der unlöslichen Substanz habe ich bis jetzt nicht ermittelt.

Bei einer in Wasser unlöslichen Substanz, die aus dem Rohrzucker durch Erhitzen bei 240° erhalten worden war, zeigte der Versuch ganz ähnlich einen in Kali löslichen Theil und einen in Salpetersäure löslichen Rückstand.

Ehe ich schliesse, muss ich noch die Resultate der am Eingange erwähnten Untersuchungen über die Asche des käuflichen Milchzuckers, sowie über Lösungen desselben, welche lange Zeit aufbewahrt worden waren, mittheilen.

Im Handel vorkommender Milchzucker wurde verkohlt und die Kohle in einer Muffel verbrannt. Die hygroskopische Feuchtigkeit ist unbedeutend und übt daher auf das Resultat keinen Einfluss aus. Der Gehalt an Asche wurde 0·05 Procent gefunden. Der in Wasser lösliche Theil derselben betrug 34·65 Procent. Sie enthielt: Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Spuren von Natron, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure. Cruikshank[1]) gibt an, dass er aus einer Unze Milchzucker ein Gran aus phosphorsaurem Kalk bestehende Asche erhalten habe; dem entspricht 0·21 Procent. Bouillon, Lagrange und Vogel[2]) erhielten aus der gleichen Quantität Milchzucker $2^1/_4$ Gran Asche, welche sie aus phosphorsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk zusammengesetzt fanden; daraus folgt für den Gehalt an Asche 0·47 Procent. Die Abweichungen zwischen den hier angeführten Analysen sind vielleicht darin begründet, dass die zur Verbrennung angewandten Milchzuckersorten verschiedenen Ursprungs waren. Wenn man die Analyse der Milchasche mit meiner Analyse der Asche des Milchzuckers vergleicht, so findet man beinahe dieselben Bestandtheile in beiden. Auch in der Asche des Milchzuckers scheint der phosphorsaure Kalk, welcher in der Milchasche den

---

[1]) L. Gmelin's Handbuch der theoret. Chemie, 3. Aufl., Bd. II, S. 750.
[2]) Ibid.

Hauptbestandtheil bildet, in überwiegender Menge vorhanden zu sein, hingegen ist in ersterer die Gegenwart der Schwefelsäure auffallend, welche bisher in der Asche der Milch nicht angenommen ward, denn die schwefelsauren Salze, die man beim Einäschern der Milch erhält, wurden stets aus dem Schwefelgehalt des Caseïns abgeleitet. Fernere Untersuchungen müssen entscheiden, ob diese Schwefelsäure aus der Milch stammt oder ob sie als Verunreinigung zu betrachten ist, die bei der Darstellung des Milchzuckers im Grossen hinzukömmt.

Eine in der Wärme gesättigte Lösung von Milchzucker, welche beim Erkalten an der Luft langsam Krystalle ausscheidet, wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre, somit bei Abschluss der Luft aufbewahrt. Es zeigte sich, dass der Inhalt einer solchen Röhre auch nach Verlauf von zehn Monaten noch nichts ausgeschieden hatte, sondern eine klare Lösung bildete, die erst beim Öffnen Krystalle von Milchzucker fallen liess. Heftiges Schütteln der zugeschmolzenen Röhre äusserte gar keinen Einfluss. Dagegen wurden bei einigen Versuchen Milchzuckerkrystalle abgelagert, nachdem die Röhre einem raschen Temperaturwechsel von etwa — 10° auf + 18° ausgesetzt worden war. Die in der Weise aufbewahrten Milchzuckerlösungen, gleichviel ob sie Krystalle abgeschieden oder sich unverändert erhalten hatten, erwiesen sich bei angestellter Untersuchung als chemisch ganz unverändert.

Um die schon vor langer Zeit gemachte Beobachtung, dass Milchzucker in wässeriger Lösung längere Zeit aufbewahrt, sich in Traubenzucker verwandle, zu prüfen, wurden zwei concentrirte Milchzuckerlösungen, die eine in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die andere in einem offenen Gefässe neben einander in einen Schrank gestellt. Nach Verlauf eines Jahres zeigte der Inhalt der zugeschmolzenen Röhre sich als eine ganz unveränderte Milchzuckerlösung, während die im offenen Gefässe aufbewahrte Flüssigkeit, welche von Schimmelpilzen reichlich durchwuchert war, sauer reagirte und der Hauptmasse nach aus Traubenzucker bestand. Es ist klar, dass der Zutritt oder Abschluss der Luft hier das Unterscheidende ist, und dass die stets in der Luft enthaltenen Keime zur Bildung der Schimmelpilze und Verwandlung des Milchzuckers in Traubenzucker Veranlassung geben.

———